

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS




**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND SEMICONDUCTOR DEVICE WHEREIN IT IS USED**

**Patent number:** JP2002043223  
**Publication date:** 2002-02-08  
**Inventor:** OTANI SHIGEKI; SUDA ATSUSHI; KINOSHITA HIROYUKI  
**Applicant:** NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE;; KYOCERA CORP;; OTANI SHIGEKI;; SUDA ATSUSHI  
**Classification:**  
- international: H01L21/203; C30B29/12; H01L33/00  
- european:  
**Application number:** JP20000228903 20000728  
**Priority number(s):**

Also published as:

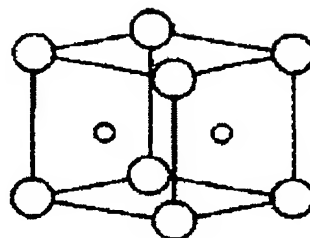
 EP1176231 (A2)  
 US6566218 (B2)  
 US2002038892 (A1)

**Abstract of JP2002043223**

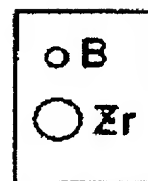
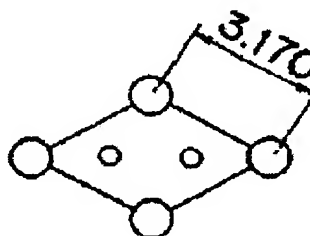
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate whose matching property between a nitride semiconductor layer such as GaN system and a crystal lattice is high.

**SOLUTION:** Diboride monocystal expressed by a chemical formula  $XB_2$  (wherein X includes at least one kind of Ti or Zr) is made a substrate for semiconductor layer formation. Especially, it is used for formation of a nitride semiconductor layer such as gallium and aluminum by using a (0001) plane of the crystal as a major plane. Lattice matching property and matching property of thermal expansion coefficient between the (0001) plane of diboride monocystal and a nitride semiconductor layer are high, lattice defect of a formation layer can be reduced, the layer is thermally stabilized, heat dissipation of a substrate is raised and performance of a semiconductor device is raised. Such a substrate can be effectively used especially for formation of a semiconductor device such as a light emitting diode which comprises a GaN semiconductor light emission layer in the semiconductor layer.

(A)



(B)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-43223

(P2002-43223A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

M 4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/12

C 3 0 B 29/12

5 F 0 4 1

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C 5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-228903 (P2000-228903)

(22) 出願日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(71) 出願人 500352007

大谷 茂樹

茨城県つくば市吾妻4丁目8-7

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

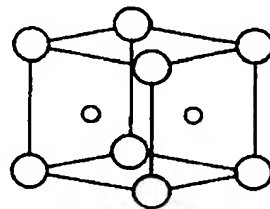
(54) 【発明の名称】 半導体層形成用基板とそれを利用した半導体装置

(57) 【要約】

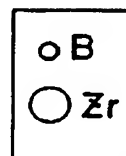
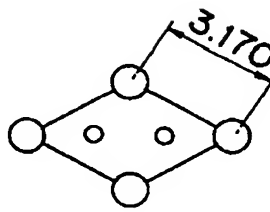
【課題】 GaN系などの窒化物半導体層と結晶格子の整合性の高い成長用の基板を提供する。

【解決手段】 化学式 $XB_2$  (但し、XはTi若しくはZrの少なくとも1種を含む) で表される二硼化物単結晶を、半導体層成長用の基板とする。特に、この結晶の(0001)面を主面を利用して、ガリウム、アルミニウムなどの窒化物半導体層の成長に使用する。二硼化物単結晶の(0001)面と窒化物半導体層との格子整合性と熱膨張率の整合性が高く、成長層の格子欠陥を低減でき、成長層が熱的に安定化され、基板の放熱特性を高めて、半導体装置の性能を高める。このような基板は、特に、上記半導体層中にGaN系の半導体発光層を含む発光ダイオードなどの半導体装置の形成に有効に利用できる。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $XB_2$ （但し、XはTi若しくはZrの少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶から成り、主面上に半導体層を成長させるための半導体層形成用基板。

【請求項2】 主面が上記二硼化物単結晶の(0001)面である請求項1に記載の半導体層形成用基板。

【請求項3】 上記二硼化物単結晶が、さらに、5%以下の不純物元素を含む固溶体である請求項1又は2に記載の半導体層形成用基板。

【請求項4】 上記の不純物元素が、Cr、Hf、V、Ta、及びNbから選ばれた1種または2種以上である請求項3に記載の半導体層形成用基板。

【請求項5】 請求項1ないし4いずれかに記載の半導体層形成用基板と、該基板の主面上にエピタキシャル成長させて成る半導体層と、から成る半導体装置。

【請求項6】 上記半導体層が、化学式 $ZN$ （但し、Zはガリウム、アルミニウム、インジウム、砷素の少なくとも1つを含む）で表される窒化物半導体から成る請求項5に記載の半導体装置。

【請求項7】 半導体層形成用基板と半導体層との間にバッファ層を介在させた請求項5又は6記載の半導体装置。

【請求項8】 バッファ層が、ガリウム又はアルミニウムを含む結晶質又は非晶質の窒化物から成る請求項7に記載の半導体装置。

【請求項9】 上記の半導体層形成用基板に接続電極を接合して配置した請求項5ないし8に記載の半導体装置。

【請求項10】 上記半導体装置が、上記半導体層中にGaN系の半導体発光層を含む発光ダイオードである請求項5ないし9に記載の半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体層成長用に利用する硼化物系の基板とこれを利用した半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】GaN系半導体は、青色あるいは紫色の光を発する発光ダイオード、半導体レーザー装置などの半導体発光素子の材料として利用され、また、この系の半導体がワイドギャップ半導体としてシリコンやガリウム砷素を越える性能を持った電子制御素子としても注目されている。

【0003】GaN系半導体を利用した従来の半導体装置の例として、発光ダイオードが知られている（例えば、従来は、特開平4-321280号）が、GaN系発光ダイオードは、サファイア結晶の基板上に形成されていた。図8に、従来の発光ダイオードの一例を示すが、サファイア基板20上には、GaNバッファ層11

が形成され、GaNバッファ層11上にn-GaN層16と、n-AlGaNクラッド層15と、InGaN発光層14と、p-AlGaNクラッド層13と、さらにp-GaN層12とからなる多層構造のGaN成長層が形成されている。

【0004】成長層は、p-GaN層12からn-GaN層16の上部領域までがエッチングされ、最上層のp-GaN層12の上面にp型電極40が形成され、エッチングにより露出したn-GaN層16の上面にn型電極41が形成されている。このような発光ダイオードの構造はラテラル構造と呼ばれる。

【0005】ところで、このGaN系半導体は、一般には、それ自体を良好な単結晶の基板として製造するのが非常に困難であり、そこで、GaN系半導体層を作成するには、別の材料から調製した基板を使用する必要があった。そのために、例えば、GaN系半導体成長用の基板としては、サファイア( $Al_2O_3$ )の他に、スピネル $MgO \cdot Al_2O_3$ 、炭化珪素の6H-SiCや4H-SiC構造の基板の(0001)面を使用することも提案されている。

【0006】GaN系半導体層の成長用の基板には、上記のサファイアが最も多く利用されているが、サファイア基板を使用するには、予めサファイア基板の(0001)面上に非晶質のAlN又はGaNのバッファ層を形成し、このバッファ層上にGaN成長層を形成していた。非晶質バッファ層の形成は、サファイアとGaNの結晶の原子間距離が大きく違っており、サファイア上に欠陥の少ない単結晶GaNを直接成長させることができないからである。そこで、GaN系の半導体層は、非晶質のAlN及びGaNのバッファ層を介して形成していた。

【0007】上記のように、サファイア基板上にGaNやAlNの層を直接成長させるには、両者の格子不整合が問題となるが、これらの格子定数の関係は以下に示す通りである。GaNやAlNは、基板のサファイア上ではa軸と30度回転させた状態で成長するので、サファイアの単位格子のa軸長さを1/1.732倍した数値が基準となる。サファイアは、格子定数 $a=4.7580\text{Å}$ であり、格子が30度回転したときの間隔値は、 $4.758 \times 1/1.732=2.747\text{Å}$ であるのに対して、GaNは、格子定数 $a=3.1860\text{Å}$ 、AlNでは $a=3.1114\text{Å}$ である。サファイアを基準としたGaNの格子不整合率は+15.98%となり、AlNとの不整合率は、+13.27%となる。このようにサファイアの格子定数は、GaN及びAlNの格子定数とは著しく異なっている。

【0008】このため、前述の発光ダイオードでは、サファイア基板20上に非晶質のAlN又はGaNの非晶質のバッファ層11を設けることによりGaN成長層10とサファイア基板20との格子不整合を緩和させてい

た。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来は、サファイア基板20とGa<sub>0.9</sub>N層との格子不整合を緩和させるために、Ga<sub>0.9</sub>N成長層10のためのバッファ層として非晶質層を形成していたので、Ga<sub>0.9</sub>N成長層10に格子欠陥、特に転位を多く含んでいた。このような非晶質のAl<sub>0.1</sub>NまたはGa<sub>0.9</sub>Nのバッファ層を介して作ったGa<sub>0.9</sub>N成長層は、欠陥の密度が $10^7 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ もあり、同じく化合物半導体であるGaAs基板を使用したときの欠陥密度 $10^2 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であることに比べると極めて格子欠陥が多い。

【0010】Ga<sub>0.9</sub>N成長層10の結晶格子欠陥は、これから作成される半導体装置の性能を著しく制限するものであり、さらには十分にキャリアを発生させるために、半導体層中の添加元素の量を増加させる必要があった。これは、半導体層中の格子欠陥を一層増加させることになる。格子欠陥の増加は、半導体装置の寿命、耐電圧、駆動電圧、消費電力（動作効率）、動作速度、漏洩電流などのほぼ全ての特性を低下させるという問題があった。

【0011】別の問題として、サファイア基板20は絶縁体であり、基板の上下方向に導電性がないので、サファイア基板20の裏面を電極の形成に利用できない。このため、従来は、図8に示すように、基板の上面にユニポーラ型の電極を配置する必要があり、電極配置の制限を受けていた。この結果、下層のn-Ga<sub>0.9</sub>N層16に電極を形成するために、p-Ga<sub>0.9</sub>N層12からn-Ga<sub>0.9</sub>N層16の上部領域までを精度良くエッチングして除去する工程が必要となる。この場合、n型電極41が形成されるn-Ga<sub>0.9</sub>N層16の膜厚を均一にすることは容易ではなく、その結果製造工程は複雑となり、歩留まりが低くなる。

【0012】また、サファイア基板20は、熱伝導率が低いので、半導体装置において発生した熱を遮断して基板側から効率よく放熱することができなかった。このため装置の温度上昇を引き起こし、素子の短寿命化など素子性能を悪化させ、これを防止するには、特別の放熱手段を処置する必要があった。

【0013】また、サファイア基板20とGa<sub>0.9</sub>NないしAl<sub>0.1</sub>Nの熱膨張率はかなり異なっているので、両者の熱膨張差に起因した問題もあった。Ga<sub>0.9</sub>N層10は一般に1000℃以上の高温で結晶成長させるが、高温で成長したGa<sub>0.9</sub>N層10を室温まで温度降下する間に、Ga<sub>0.9</sub>N層10はサファイア基板20の収縮に起因する圧縮応力を受け、Ga<sub>0.9</sub>N膜への残留応力とこれに伴う転位の増殖など結晶欠陥の増加を引き起こす。

【0014】本発明は、以上の問題に鑑み、基板の結晶格子定数が、Ga<sub>0.9</sub>N、Al<sub>0.1</sub>N、In<sub>0.1</sub>N若しくはBNを含む半導体窒化物の格子定数に近似して、これらの半導体

窒化物層を基板上に直接的に成長させて、その成長層中の格子欠陥を十分低下させることのできる結晶成長用の基板を提供するものである。また、本発明は、基板が導電性を有して基板の表面や裏面に接続用電極を直接形成の可能な結晶成長用の基板を提供するものである。

【0015】さらに、本発明は、相対的に熱伝導率が高い基板を提供して、半導体装置の熱放散性の高い基板を提供しようとするものである。さらに、成長層のGa<sub>0.9</sub>N結晶と熱膨張率に大きな差異のない基板を提供して、装置と基板との間の残留応力発生を防止するものである。本発明は、さらに、サファイア基板を用いた従来の半導体装置に比べて、新しい基板を用いて機能と性能が改良された半導体装置を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、結晶層成長用の基板には、化学式 $\text{XB}_2$ （但し、XがTiまたはZrである）で表される二硼化物単結晶から成る単結晶を、利用するものである。この $\text{XB}_2$ 系単結晶基板は、特に主面に（0001）面を利用し、その格子定数は、ガリウム、アルミニウム、インジウム、硼素の1つ以上を含む窒化物の格子定数との整合性が高い。この基板の主面上にエピタキシャル成長させた窒化物半導体の単結晶層は、格子欠陥を低減することができる。 $\text{XB}_2$ 系単結晶基板と窒化物半導体の単結晶層とは、界面での格子整合性が高く、窒化物層内での格子歪みが小さくでき、歪み緩和のための転位その他の格子欠陥の導入を抑制することができる。

【0017】そこで、本発明の基板においては、その基板主面上に、バッファ層を介在させずに、上記の窒化物層を直接、エピタキシャル成長をさせることができる。このような基板に成長させた窒化物成長層は、結晶性が高く欠陥密度が低く、これら窒化物成長層から構成した半導体装置の性能を高めることができる。

【0018】本発明の上記基板の二硼化物は、導電性を有するので、Ga<sub>0.9</sub>Nなどの窒化物系半導体装置の基板として利用する際の基板に直接に、接続電極を形成することができ、これにより、多層成長層の構造と実装とが容易になる。

【0019】本発明の上記の二硼化物は、相対的に熱伝導率が高いので、基板の電熱性を高め、半導体装置の基板からの熱放散を容易にする利点がある。

【0020】さらに、上記の二硼化物は、熱膨張率が、成長層であるAl<sub>0.1</sub>NやGa<sub>0.9</sub>Nの結晶の熱膨張率と近似しているので、成長層と基板との間の残留応力発生を軽減することができ、成長層と基板との熱安定性を高め、格子欠陥の導入を防止することができ、半導体装置に利用したとき長期にわたり高性能を維持することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の半導体装置用の基板は、 $\text{XB}_2$ の式で表され、XにTiまたはZrの少なくとも

1つを含む二硼化物単結晶から構成するが、本発明の $XB_2$ には、 $TiB_2$ 若しくは $ZrB_2$ 又はこれらの固溶体を含んでいる。これら $XB_2$ の結晶構造は、図1に示すような $AlB_2$ 構造と呼ばれる六方晶構造を持っている。この構造は、図2に示す $GaN$ の結晶のウルツァイト構造とよく似ている。

【0022】化学式 $XB_2$ 中の $X$ は、 $Ti$ と $Zr$ 以外に、少量であれば、固溶体を形成できる元素、例えば、 $Hf$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ などの元素が不純物として含まれてもよい。その不純物は全量で、モル比で5%以下が好ましく、不純物が5%以上を含有すると下記の物性値が変動する。

【0023】上記の $Ti$ または $Zr$ の $XB_2$ は、六方晶系指数で(0001)面を主面として基板にするのが好ましく、基板の主面を結晶成長に適した鏡面にして、 $GaN$ 、 $AlN$ 、 $InN$ 若しくは $BN$ またはこれらの混晶からなる成長層を形成するのに利用される。尤も、(0001)面以外に、(01-10)面、(11-20)面(01-12)面などが、 $GaN$ その他窒化物半導体層の成長の主面として利用できる。特に $Ti$ または $Zr$ の $XB_2$ 結晶の(0001)面を主面を使用するのは、上記 $GaN$ や $AlN$ との格子整合が良好であるからである。表1には、下記の実施例で測定した $ZrB_2$ と $Ti$

$B_2$ の格子定数を含めて、格子定数を示している。この格子定数表から、 $XB_2$ の(0001)面と $GaN$ 又は $AlN$ との結晶格子の整合関係をまとめて表2に示す。表2から、特に、 $TiB_2$ と $ZrB_2$ とは、 $GaN$ と $AlN$ に対して、アルミナに比べて高い整合性を示し、特に、 $ZrB_2$ は、 $GaN$ と $AlN$ のいずれにも、格子定数の差が2%以下であり、極めて整合性の高い組み合わせであることが判る。

【0024】

【表1】

	格子定数 (Å)
$ZrB_2$	3.1696
$TiB_2$	3.0303
$Al_2O_3$	$a_1 = 4.7580$ $a_2 = 2.747$
$GaN$	3.186
$AlN$	3.1114

【0025】

【表2】

	$Al_2O_3$	$ZrB_2$	$TiB_2$
$GaN$ との格子不整合率(%)	15.98	-0.51	-4.89
$AlN$ との格子不整合率(%)	13.26	1.87	-2.61
熱伝導率 (cal/cm·sec·°C)	0.10	0.32	0.18
$GaN$ との膨張率差 ( $\times 10^{-6}$ ·°C)	3.2	2.7	1.1
比抵抗 ( $\Omega$ cm)	$>10^{10}$	17	9

【0026】本発明に係る半導体装置においては、上記の $XB_2$ 系の $ZrB_2$ 若しくは $TiB_2$ またはこれらの固溶体を基板に用いて、基板上に、半導体層として、ガリウム、アルミニウム、インジウム、硼素のいずれか少なくとも一つの窒化物半導体層を成長形成させる。窒化物半導体の成長層は、上述のように、この基板と良好な格子整合関係を持って形成されるので、成長層中に格子欠陥が少なく、その窒化物膜の結晶性は極めて良好になる。

【0027】また、表2に示すように、本発明の二硼化物単結晶の基板は、サファイア基板と対比して、上記の窒化物半導体との熱膨張率の差が小さいのも特徴であり、これにより、本発明の基板上での例えば $GaN$ 膜の成長過程で、温度降下する場合に $GaN$ 膜に加わる(0001)面内方向への応力発生はサファイア基板を用いたときに比べ小さくなる。それに伴って、サファイア基板を使ったときに見られような $GaN$ 膜成長させた基板の反り変形が小さくなる。

【0028】上記の二硼化物単結晶は、表2に示すように、サファイアよりも良好な熱伝導を示し、半導体成長用の基板として利用すれば、半導体装置部分からの放熱が良好となる。また、上記の二硼化物単結晶は、表2に示すように、良好な導電性を示す。そこで、半導体装置に、二硼化物単結晶を基板に用いると、基板は導電性を有し、半導体層の上表面と共に、基板の表面、又は特に、裏面側に、接続用の電極を形成することが可能となる。特に、基板裏面に電極が形成できることは、装置の高効率化や小型化に有効である。さらに基板自体を電極として使用することも可能であり、リード線を直接接続することもできる。

【0029】実施の形態1. 本発明の $Ti$ 又は $Zr$ を含む上記の二硼化物の製造は、公知の単結晶製造方法により製造される。例えば、利用可能な単結晶法として、アルミニウムをフラックスとするフラックス法、集光灯加熱によるFZ法、高周波誘導帯溶融法が利用できるが、特に、高周波誘導帯溶融法が好ましい。 $ZrB_2$ の融点

は、 $3050 \pm 5^\circ\text{C}$ であり、 $\text{TiB}_2$ は $2790 \pm 5^\circ\text{C}$ であり、このように、Ti又はZrの硼化物は融点が高いが、導電性であることを利用して、高周波誘導加熱を利用する帯溶融法が適用できる。

【0030】さらに、この硼化物は、帯溶融の凝固過程で結晶粒の粗大化が容易であるので、単結晶化のための種結晶を使用しなくても、帯溶融後の冷却過程で特定の結晶粒が成長して単結晶にすることができる。

【0031】溶製した硼化物単結晶は、次いで、特定の切断面が所望の結晶面になるように調製する。そして、基板を半導体成長用として供するために、主面を厳密な結晶方位に決定する。硼化物単結晶の結晶方位の決定には、X線回折法が利用できる。硼化物単結晶は、任意に一旦切断し、所望の結晶面、例えば、(0001)面の回折斑点の観察と、切断面の研削とを繰り返し、切断面をその結晶面に平行に正確に調整する。

【0032】研削加工には、 $\text{TiB}_2$ や $\text{ZrB}_2$ の結晶が極めて硬いので、ダイヤモンド砥石を使用するのが好ましく、特に、粒度#400～#1000ダイヤモンド砥石を用いた湿式研削が好ましい。乾式研削やダイヤモンドの粒度が#400番以下の荒い砥石を使った研削では、単結晶内部にクラックを生じる危険性がある。逆に、ダイヤモンドの粒度が#1000以上の細かさになると研削速度が遅いため実用的ではない。他方、ダイヤモンド以外の砥粒を使った研削方法では、鏡面が発達して研削能率を上げることはできない。

【0033】詳しくは、上記硼化物単結晶の切断面は、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折装置によって回折角を割り出し、X線の波長と回折角から結晶面を特定し、(0001)面までの角度と方向を割り出した後、(0001)面の背面ラウエパターンが確認できるまで方向を修正しながら研削加工を行う。図3には、 $\text{ZrB}_2$ の(0001)面の背面ラウエパターンを示す。

【0034】このようにして正確に(0001)面が割り出された硼化物単結晶は、さらに、(0001)面に厳密に平行に切断するのを繰り返して、多数の基板にする。切断にはバンドソーが利用可能である。バンドソーによる切断加工においては、加工速度は30～50  $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度である。切り出された単結晶基板は、さらに、ダイヤモンド砥粒を用いて研削・研磨され、次いで、鏡

面仕上げが成される。研磨の際のダイヤモンド砥粒は3  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、3  $\mu\text{m}$ 以上の砥粒を用いると顕著な傷が発生する。

【0035】鏡面仕上げには、例えば、KOHを溶解したアルカリ水溶液を用いて化学研磨を行うのがよい。特に、(0001)面を化学研磨するには、研磨盤の温度を $30^\circ\text{C}$ 以下に制御し、且つ、研磨液の水素イオン濃度を、 $\text{pH}8.0 \sim 8.5$ の範囲にするのが好ましい、そのようにしないと、 $\text{ZrB}_2$ の(0001)上に顕著な選択エッチングが発生し、高さ1  $\mu\text{m}$ 以下ではあるが、直径3～20  $\mu\text{m}$ 程度の突起が無数に発生することがある。他方、(0001)面以外の他の結晶面では、化学研磨は選択エッチングが抑えられ、比較的容易に研磨加工を行うことができる。

【0036】研磨された単結晶基板は、溶剤、例えば、アセトン、アルコールと、純水を用いて洗浄を行う。このとき、高い温度では基板表面に酸化層が形成され表面が荒れるために、洗浄液は $30^\circ\text{C}$ 以下に保つことが好ましい。洗浄液がアルカリ液であると、基板表面に酸化層が発達し、酸であると基板が侵食されるので、純水と有機溶剤での洗浄が好ましい。

【0037】実施例1. $\text{TiB}_2$ と $\text{ZrB}_2$ の単結晶棒(直径10mm、長さ60mm)を高周波帯溶融法で作成し、X線回折法により(0001)面を決定し、 $<0001>$ 軸に垂直な方向での熱膨張と熱伝導の測定試験をした。熱膨張率は、単結晶から $<0001>$ 軸垂直方向に長さ9～16mm程度の棒状の試片を切り出し、熱分析装置(リガク(株)製：型式TAS-200)によって測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法(真空理工製：型式TC-7000による)により、また、格子定数はX線回折装置(フィリップス製：型式PW3050)によって測定した。

【0038】上記の単結晶材料を用いて測定した熱膨張率、熱伝導率、格子定数についての単結晶の測定データを、表3に示す。一般に公開されているこれら物性値は多結晶の焼結体の値(文献：「図解ファインセラミックスの結晶化学」アグネ技術センター、東京)であるが、単結晶の実測値とは異なっていることが判る。

【0039】

【表3】

	$\text{ZrB}_2$		$\text{TiB}_2$	
	実測値	多結晶	実測値	多結晶
熱膨張率 ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	8.3058	6.8	6.758	5.5
熱伝導率 ( $\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}^\circ\text{C}$ )	0.32	0.058	0.18	0.01
格子定数 (Å)	3.1698	3.1670	3.0303	3.0245

【0040】実施の形態2. 本発明の二硼化物単結晶の基板を使用した半導体装置においては、この二硼化物基板(例えば、 $\text{ZrB}_2$ 基板)の主面(例えば(000

1)面)上に半導体成長層10をエピタキシャル成長させる。成長層10は、ガリウム、インジウム、アルミニウム、硼素のうち1または2以上の元素を含む窒化物か

ら積層構造を形成する。本発明の基板には、格子間の良好な整合性から、Ga<sub>2</sub>N系半導体の成長層が特に適している。以下には、Ga<sub>2</sub>N系成長層を利用した半導体装置の製造を示す。

【0041】結晶成長には、分子線エビタキシー(MBE)法、有機金属エビタキシー(MOCVD)法、ハイドライド気相エビタキシー(HVPE)法、昇華法などが利用される。また、これらの成長方法を組み合わせることも可能である。例えば、初期のエビタキシー成長は、表面状態を制御して成長できるMBE法により成長し、必要となる厚いGa<sub>2</sub>N薄膜は、高速成長の可能なHVPE法を使うことができる。

【0042】本発明においては、成長させる成長層(例えば、Ga<sub>2</sub>N膜)は、下地層としてバッファ層を形成することなく直接、上記の二硼化物基板の主面上に成長させることができる。尤も、図4に示すように、基板30上にバッファ層11を用いて、その上に成長層10を結晶成長させてもよい。バッファ層としては、好ましくは、Ga<sub>2</sub>Nを用いるが、ZnOやBN、SiC層を利用することも可能である。

【0043】本発明の半導体装置は、上記のガリウムその他の窒化物半導体層を利用する装置に、広く利用でき、特に、発光ダイオード、レーザーダイオード、トランジスタ、サイリスタ、トライアックなどに、基板の導電性、放熱性、格子整合を有効に利用できる発光素子や電子装置を形成することが可能である。

【0044】実施例2. 以下には、上記実施例で作成したZrB<sub>2</sub>の(0001)面の基板に、分子線エビタキシー(MBE)法を用いてGa<sub>2</sub>N層を成長させる例を示す。(0001)面方位のZrB<sub>2</sub>単結晶基板上には、MBE法によりGa<sub>2</sub>Nの結晶成長を行った。高真空中において、ZrB<sub>2</sub>基板の温度を、800℃まで昇温し、Ga分子線および高周波励起プラズマセルより供給される活性窒素を供給し結晶成長を開始した。Ga分子線は10<sup>-2</sup>Pa、窒素流量0.5sccm、窒素プラズマ投入電力400Wであった。

【0045】図5には、上記の方法で得られたGa<sub>2</sub>N層/ZrB<sub>2</sub>基板構造のX線回折曲線を示す。 $\theta-2\theta$ 法で(0001)面の回折を測定したが、Ga<sub>2</sub>N層からの回折は(0002)面と、(0004)面からの回折のみが観察されており、Ga<sub>2</sub>N層はZrB<sub>2</sub>基板に対してエビタキシャル成長していることが分かる。

【0046】図6には、上記の方法で得られたGa<sub>2</sub>N層/ZrB<sub>2</sub>基板構造の表面反射率の分光スペクトルを示す。分光スペクトルは、平坦なGa<sub>2</sub>N成長表面と、Ga<sub>2</sub>N層/ZrB<sub>2</sub>基板界面と、を反映して、明確な光学薄膜干渉による周期的変調が観察されている。また、周期的変調が消失する波長は368.5nmであり、これはGa<sub>2</sub>Nの室温における光学バンドギャップに相当しており、光学的に高品質なGa<sub>2</sub>Nの薄膜がZrB<sub>2</sub>基板上に

エビタキシャル成長できたことを示すものである。

【0047】実施の形態3. 図7は、ZrB<sub>2</sub>基板を使用した半導体装置の例として、ZrB<sub>2</sub>基板30上のGa<sub>2</sub>N成長層10がダブルヘテロ構造のpn構造を持った発光ダイオードの断面を示している。ZrB<sub>2</sub>基板30上のGa<sub>2</sub>N系成長層は、Ga<sub>2</sub>Nバッファ層11を含めて、Si添加n-Ga<sub>2</sub>N層16、Si添加n-AlGa<sub>2</sub>Nクラッド層15、Si及びZn添加n-InGa<sub>2</sub>N発光層14、Mg添加p-AlGa<sub>2</sub>Nクラッド層12、Mg添加p-Ga<sub>2</sub>N層12を順に含む。この例のZrB<sub>2</sub>基板を用いた発光ダイオードでは、基板が導電性であるので、基板自体が電極として機能する。

【0048】このように、ZrB<sub>2</sub>基板をGa<sub>2</sub>N系半導体装置に利用すると、次のような利点が認められる。即ち、ZrB<sub>2</sub>基板は、導電性を有するので、装置の上下方向に導電性を付与でき、電極構造に伴う装置構造や製造工程を簡素化できる。また、ZrB<sub>2</sub>基板は、Ga<sub>2</sub>N成長層との格子整合しているので、Ga<sub>2</sub>N成長層の格子欠陥が減少し、これは、Ga<sub>2</sub>N成長層の性能を向上できる。さらに、ZrB<sub>2</sub>基板は透光性が無く金属光沢を示すから、発光効率が良く、ZrB<sub>2</sub>基板の反対方向に放出させることができる。さらに、ZrB<sub>2</sub>基板はサファイアに比べて良好な熱伝導を示すので、ZrB<sub>2</sub>基板側からの放熱効率が向上する。

【0049】上記の例はZrB<sub>2</sub>基板を用いてGa<sub>2</sub>N成長層を形成したものであるが、TiB<sub>2</sub>またはZrB<sub>2</sub>とTiB<sub>2</sub>の固溶体から形成した単結晶基板に、同様に、Ga<sub>2</sub>N成長層を形成することも可能である。

【0050】

【発明の効果】本発明の半導体層形成用基板は、化学式XB<sub>2</sub>で表され、XにTi若しくはZrを含む二硼化物単結晶から成り、ガリウム、アルミニウムなどの窒化物から成る成長層を形成することができる。特に、基板の主面に二硼化物単結晶の(0001)面を利用することにより、主面が、ガリウム、アルミニウムなどの窒化物の成長層と良好な格子整合を示すので、成長層の結晶性が高くなり、成長層を利用する半導体装置の性能が向上できる。さらに、主面上のバッファ層を省略することもできる。

【0051】本発明の半導体層形成用基板は、その熱膨張率が、ガリウム、アルミニウムなどの窒化物の熱膨張率と近似しているため、成長層形成の際の基板の変形が少なく、変形に起因する格子欠陥が低減でき、基板を利用する半導体装置の性能が向上できる。

【0052】本発明の半導体層形成用基板は、上記二硼化物が良好な熱伝導を持っているため、半導体装置の発する熱を効率的に放出することができる。

【0053】本発明の半導体層形成用基板は、上記二硼化物が良好な導電性を持っているため、基板に電極を直接接続することができ、電極構造が簡素化され、半導体



装置の構造とその製造工程とが簡単になる。

【0054】本発明の上記半導体装置は、半導体層形成用基板上に上記半導体層を形成し、半導体層にGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>系の半導体発光層を利用して、発光ダイオードに利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ZrB<sub>2</sub>結晶の単位胞における原子配置 (AlB<sub>2</sub>構造) を示す。

【図2】 GaNの結晶の単位胞における原子配置 (ウルツァイト構造) を示す。

【図3】 X線回折法におけるZrB<sub>2</sub>単結晶の(0001)面の背面ラウエパターンを示す。

【図4】 本発明の実施形態のZrB<sub>2</sub>基板とGaN成長層との配置を示す模式的断面図である。

【図5】 本発明のZrB<sub>2</sub>基板上に成長させたGaN成長層のX線回折曲線である。横軸はX線の回折角を示し、縦軸は回折X線の強度を示す。

【図6】 本発明の実施例によるZrB<sub>2</sub>基板上に成長させたGaN成長層の表面反射による分光スペクトルである。横軸は波長で縦軸は反射率である。

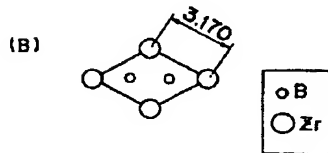
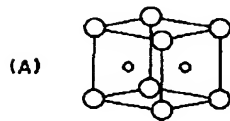
【図7】 本発明の実施形態によるZrB<sub>2</sub>基板上に作成されたGaN発光ダイオードの構造を示す断面図である。

【図8】 従来のサファイア基板を用いたGaN発光ダイオードの構造を示す断面図である。

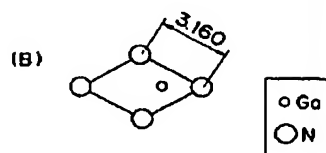
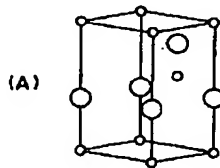
【符号の説明】

- 10 GaN成長層
- 11 GaNバッファ層
- 12 p-GaN層
- 14 InGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>発光層
- 16 n-GaN層
- 30 基板
- 40 p型電極
- 41 n型電極

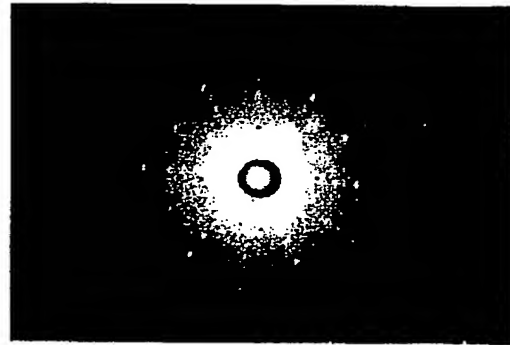
【図1】



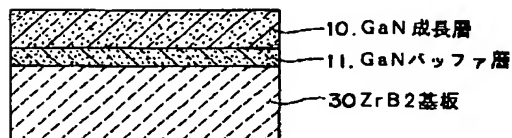
【図2】



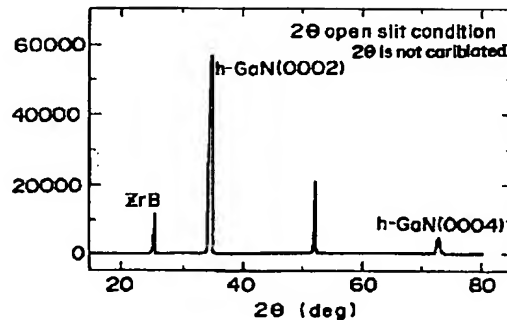
【図3】



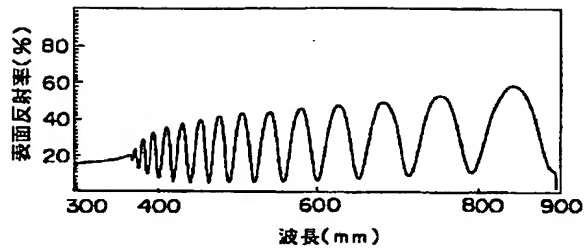
【図4】



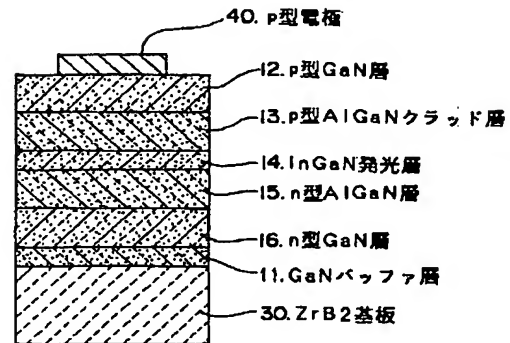
【図5】



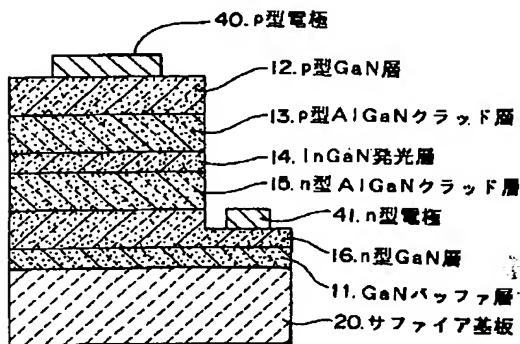
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(71)出願人 500351745  
須田 淳  
京都府京都市左京区浄土寺真如町177-31  
(72)発明者 大谷 茂樹  
茨城県つくば市吾妻4丁目8-7  
(72)発明者 須田 淳  
京都府京都市左京区浄土寺真如町177-31

(72)発明者 木下 博之  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀工場内  
Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 AB01 AB02 BE11  
BE12 BE13 BE15 DA01 DA05  
DB08 EB01 ED06  
5F041 AA40 CA22 CA40 CA46  
5F103 AA04 DD01 GG01 HH10 KK01  
KK10 LL02 PP01 PP06